Derivate

des

Chinonparadicarbonsäureäthers

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALOIS ZECKENDORF

aus **Prag** (Böhmen).

USTER-ZÜRICH

Druck von A. Diggelmann

1888.

Derivate

des

Chinonparadicarbonsäureäthers

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALOIS ZECKENDORF

aus **Prag** (Böhmen).

USTER-ZÜRICH

Druck von A. Diggelmann

1888.

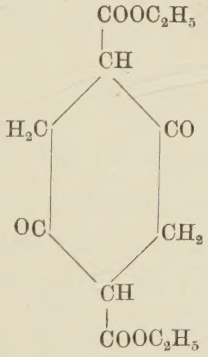
Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1886 bis Juli 1887 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer **Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch** meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und ausserordentliche Theilnahme, mit der er mich bei der Ausführung dieser Untersuchungen beehrte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0047

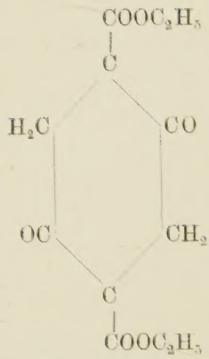
Der Succinylobernsteinsäureäther, das Product der Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäther, von der Formel $C_{12}H_{18}O_6$, ist nach *Herrmann*[1]) unter Berücksichtigung der Resultate *Eberts*[2]) und *von Baeyers*[3]) aufzufassen als Chinontetrahydroparadicarbonsäureäther oder Para-Diketohexamethylendicarbonsäureäther



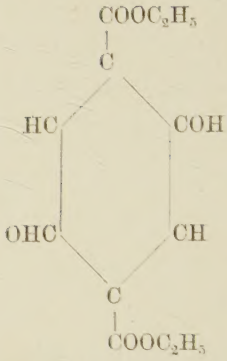
Durch Oxydation mit Brom liefert er ein um zwei Atome Wasserstoff ärmeres Product $C_{12}H_{16}O_6$, welches von *Herrmann* in Folge seiner gelben Farbe zuerst als Chinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnet wurde, während es nach *v. Baeyer* zufolge seiner Reactionen als Dihydroxylverbindung, als Hydrochinonparadicarbonsäureäther oder Dioxyterephtalsäureäther erscheint.

---

[1]) Ann. 211, 306 ff.
[2]) Ann. 229, 45.
[3]) Berl. Ber. XIX; 428.

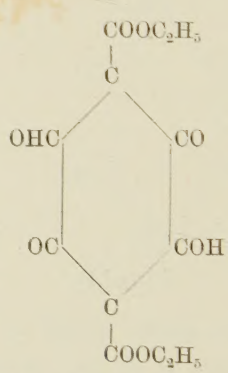


Chinonhydrodicarbonsäureäther.



Hydrochinondicarbonsäureäther.[1])

Des Weiteren geht derselbe bei der Oxydation vermittelst salpetriger Säure nach *Hantzsch* und *Löwy*[2]) nicht in den erwarteten Chinondicarbonsäureäther, sondern in einen zwei Atome Sauerstoff mehr enthaltenden Körper über, den Dioxychinondicarbonsäureäther $C_{12}H_{12}O_8$



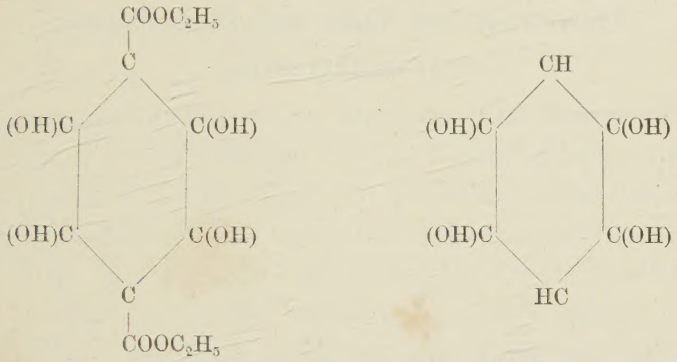
Aus diesem ist durch *Löwy*[3]) weiterhin durch Anlagerung zweier Atome Wasserstoff eine ebenfalls intensiv gelbe Substanz von der Formel $C_{12}H_{14}O_8$ erhalten worden, welche leicht unter Verlust von zwei Molecülen Kohlensäure in ein wiederum gelbgefärbtes

[1]) In diesen und allen ähnlichen, späteren Fällen ist von der Vertheilung der Bindungen in dem Kern von 6 Kohlenstoffatomen abgesehen worden.

[2]) Berl. Ber. XIX. 26.

[3]) Berl. Ber. XIX. 2385.

Product $C_6H_6O_4$ übergeht. Diese letzterwähnten Körper wurden von *Löwy* anfänglich als Tetraoxyparadicarbonsäureäther, beziehungsweise als Tetraoxybenzol bezeichnet



Endlich hatte die Einwirkung von Chlor auf den Dioxychinonparadicarbonsäureäther ein merkwürdiges Spaltungsproduct ergeben, welches jedenfalls unter Sprengung des Ringes entstanden sein musste.

Löwy glaubte dasselbe vielleicht nach der Formel $C_5H_6Cl_2O_3$ als Formyldichloressigäther bezeichnen zu können.

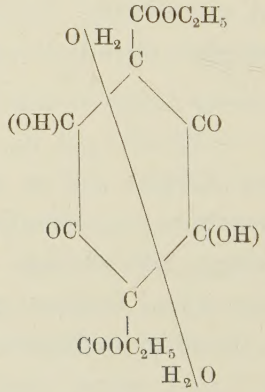
Endlich hatte derselbe auch die Einwirkung von Hydroxylamin auf einige der hier angeführten Verbindungen zu studiren begonnen, war aber verhindert diese Untersuchung abzuschliessen.

Eine Fortsetzung dieser Arbeit schien aus mehreren Gründen wünschenswert zu sein. — Einmal galt es, die Natur des letzterwähnten, merkwürdigen Körpers und im Anschlusse daran diejenige der Einwirkungsproducte von Chlor und Hydroxilamin auf andere Körper dieser Gruppe festzustellen. Sodann musste eine Eigenschaft einiger Körper dieser Gruppe besonderes Interesse erregen und zu näherem Studium auffordern. Die Verbindungen $C_{12}H_{14}O_6$, $C_{12}H_{14}O_8$ und $C_6H_6O_4$ wären nämlich nach den oben gegebenen Formeln als Hydroxybenzolderivate lebhaft gefärbt, eine Abweichung vom normalen Verhältnisse der übrigen Hydroxy-

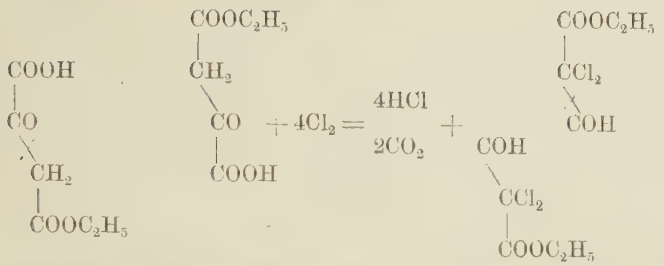
Benzolderivate, welche als solche bisher ausschliesslich als ungefärbte Substanzen existiren.

Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther.

Das bereits oben erwähnte, durch Einwirkuug von Chlor auf eine wässerige Suspension von feinpulverisirtem Dioxychinondicarbonsäureäther entstehnde Product bildet nach *Löwy*[1]) grünlichweisse Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 93° schmelzen und zwischen 248—250° unter starker Salzsäureentwicklung sieden; sie sind im Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich und mit Wasserdampf wenig flüchtig. Die Analysen *Löwy's* stimmten am besten auf die Formel $C_5H_6Cl_2O_3$ und glaubte er demnach, wie schon oben erwähnt, die besprochene Substanz, — allerdings unter Reserve — als Formyldichloressigäther $COH.CCl_2.COOC_2H_5$ bezeichnen zu können, da sich auch alsdann ihre Bildung aus dem Dioxychinondicarbonsäureäther unter Abspaltung von Kohlensäure nachfolgendem Schema einfach erklären liesse:



[1]) Berl. Ber. XIX, 2385.



Bei Wiederaufnahme dieser Untersuchung bin ich jedoch zu dem Resultate gelangt, dass dieses Spaltungsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers nicht der empirischen Formel $C_5H_6Cl_2O_3$, sondern der um ein Atom Wasserstoff ärmeren $C_5H_5Cl_2O_3$, thatsächlich also der Molecularformel $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$ entspricht; weiterhin habe ich durch seine Spaltungsproducte nachgewiesen, dass er von nicht minder eigenartiger Constitution als der Formyldichloressigäther am besten bezeichnet wird als

Tetrachlordiketoadipinsäureäther

$$COOC_2H_5—CCl_2—CO—CO—CCl_2·COOC_2H_5$$

Die betreffende Substanz ergab nämlich bei sorgfältig ausgeführter Analyse einen Wasserstoffgehalt, der eher für die wasserstoffärmere Formel $C_5H_5Cl_2O_3$, als für die wasserstoffreichere $C_5H_6Cl_2O_3$ spricht.

Für $C_5H_6Cl_2O_3$; $C_5H_5Cl_2O_3$

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C . . .	32·4 pct.	32·6 pct.	32·3 pct.	32·2 pct.
H . . .	3·2 „	2·7 „	3·1 „	3·2 „

Der Beweis für obige Formel wird aber erst durch die quantitativ erfolgende Spaltung des Körpers vermittelst alkoholischem Ammoniak in ein Molecül **Oxamid** und zwei Molecüle **Dichloracetamid** erbracht, da sich diese Spaltung nur mit der wasserstoffärmeren Formel in Verbindung bringen lässt. *Löwy* konnte bereits quantitativ nachweisen, dass durch Kali aus zwei Molecülen des sogenannten Formyldichloressigäthers ein Molecül Oxalsäure entstehe, aber über den Verbleib des Chlors zu keinem entscheidenden

Resultate kommen. — Viel glatter als Kali wirkt nun nach meiner Erfahrung alkoholisches Ammoniak. Wird das chlorhaltige Spaltungsproduct in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, und vorsichtig alkoholisches Ammoniak im Ueberschuss zugefügt, so fällt ein in Wasser und Alkohol unlösliches, unschmelzbares, chlorfreies Pulver nieder, das sich in heissem Alkali unter Entwicklung von Ammoniak auflöst und hernach die Reactionen der Oxalsäure gibt; dasselbe ist **Oxamid.**

Hat man mit nicht zu concentrirten Lösungen gearbeitet, so bleibt eine in Wasser äusserst leicht lösliche, chlorhaltige Substanz gelöst, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt in langen, glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt 97—98° erscheint. Dieser Körper ist **Dichloracetamid,** dessen Schmelzpunkt mit 96—98° angegeben wird. Es spaltet in der That mit heissem Alkali Ammoniak ab und ist in Folge dessen und nach seiner Stickstoffbestimmung genügend mit Dichloracetamid identificirt worden.

	Berechnet für $C_2H_3Cl_2NO$	Gefunden:
N	11·2 pct.	11·4 pct.

Die erwähnte Spaltung durch alkoholisches Ammoniak muss also in folgendem Sinne erfolgt sein:

$$C_{10}H_{10}Cl_4O_6 + 4NH_3 = 2CHCl_2\cdot CONH_2 + (CONH_2)_2 + 2C_2H_5\cdot OH$$

oder ausführlicher:

$$C_2H_5O\,CO-CCl_2-CO-CO-CCl_2-CO\,OC_2H_5 =$$

$$H\,H_2N \quad H\,H_2N \quad NH_2\,H \quad NH_2\,H$$

$$2C_2H_5OH + COCCl_2H + CO - CO + CO\cdot CCl_2H + 2C_2H_5OH$$

$$NH_2 \quad NH_2 \quad NH_2 \quad NH_2$$

Bei einem quantitativ durchgeführten Spaltungsversuche ergab in fast vollständiger Uebereinstimmung mit obiger Gleichung:

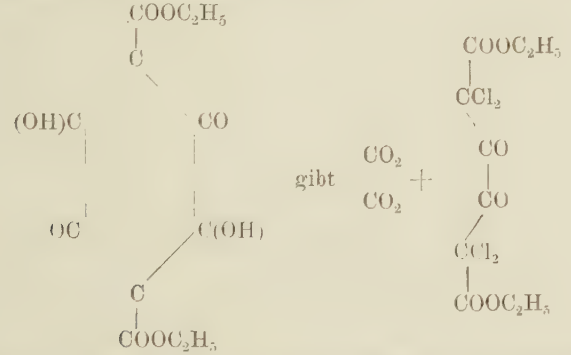
0·7308 gr. Tetrachlordiketoadipinsäureäther 0·1786 gr. des auf gewogenem Filter gesammelten, mit Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten Oxamids und 0,5046 gr. über Schwefelsäure

zur Trockene gebrachten Rückstandes, welcher aus fast reinem Dichloracetamid bestand.

Nach obiger Gleichung

	Berechnet:	Gefunden:
Oxamid	23·9 pct.	24·4 pct.
Dichloracetamid	69·6 „	69·0 „

Nachdem hiermit festgestellt ist, dass der Körper nicht den Formyldichloressigäther $C_5H_6Cl_2O_3$, sondern den Tetrachlordiketoadipinsäureäther $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$ vorstellt, so ist es klar, dass sich bei der Bildung desselben der Dioxychinondicarbonsäureäther nicht wie es *Löwy* annahm an zwei Parastellen spaltet, sondern dass vielmehr bei der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther zwei in Orthostellung stehende Kohlenstoffatome als Kohlendioxid entfernt werden: die übrigen bleiben in Bindung und führen in Verbindung mit den andern Radicalen ebenso ungezwungen zu der nunmehr festgestellten Constitution des erwähnten Spaltungsproductes



Das analoge Bromderivat erhielten *Fittig* und *Daimler*[1]) durch Einwirkung von Brom auf Ketipinsäureäther. — *Daimler*[2]) fand weiter, dass beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Ketipinsäureäthers glatt Tetrachlordiketoadipinsäureäther entsteht

[1]) Berl. Ber. XX. 202.
[2]) Berl. Ber. XX. 3183.

Nach der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther, durch welch' letzteres der Chinonring dieser Verbindung gesprengt wird, lag es nahe, auch die

Einwirkung von Chlor auf Chinonhydrodicarbonsäureäther und auf Succinylobernsteinsäureäther

als die Muttersubstanzen des Dioxychinondicarbonsäureäthers in's Auge zu fassen.

Leitet man Chlor in eine Suspension des Chinonhydrodicarbonsäureäthers in Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit rasch, die festen Partikelchen des Aethers etwas langsammer, aber nach und nach vollständig grüngelb und nach längerem Einleiten fällt aus der Lösung ein intensiv grüngelb gefärbtes Product nieder. Saugt man den Niederschlag ab, so schmilzt er nach dem Trocknen, wenn man nur genügend lange Chlor eingeleitet hatte, bei 195° und verändert alsdann seinen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform nicht. In Alkohol und Aether ist er schwer, in heissem Eisessig und Chloroform leicht löslich und krystallisirt aus letzteren in schönen, grünlichgelben Nadeln. —

Die Analyse dieses Körpers stimmte auf die Formel $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$.

0·1675 gr. trockener Substanz gaben 0·2752 gr. Kohlensäure und 0·0474 gr. Wasser, oder in Procenten

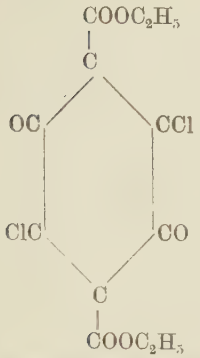
Berechnet:	Gefunden:
für $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$	
C . . . 44·8 pct.	44·8 pct.
H . . . 3·1 „	3·1 „

0·1145 gr. Substanz lieferten 0·1040 gr. Chlorsilber, oder in Procenten

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$	
Cl . . . 22·1 pct.	22·2 pct.

Der Körper ist folglich

Dichlorchinondicarbonsäureäther,



und als solcher ohne Spaltung des Molecüls des Chinonhydrodicarbonsäureäthers entstanden im Sinne der Gleichung

$$C_{12}H_{12}O_6 + 2Cl_2 = 2HCl + C_{12}H_{10}Cl_2O_6$$ [1])

In derselben Weise wie Chinonhydrodicarbonsäureäther gibt auch direct der *Succinylobernsteinsäureäther* durch Behandlung mit Chlor Dichlorchinondicarbonsäureäther in guter Ausbeute. Wird ersterer in oben beschriebener Weise chlorirt, so löst er sich nach einiger Zeit in Alkohol zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher dann nach weiterem Einleiten von Chlor der *Dichlorchinondicarbonsäureäther* direct herausfällt. Da bei dieser letzteren Reaction eine ziemlich bedeutende Erwärmung eintritt, so ist es rathsam, während des Einleitens zu kühlen.

Umwandlungsproducte des Dichlorchinondicarbonsäureäthers.

Bemerkenswert ist für den Dichlorchinondicarbonsäureäther einmal die ausserordentliche Beweglichkeit der Para-Chloratome, welche die zweier ebenfalls in Parastellung stehenden Halogenatome im Chlor- und Bromanil entschieden übertrifft; sodann ist auffallend die Widerstandsfähigkeit des Esters bei Verseifungsversuchen.

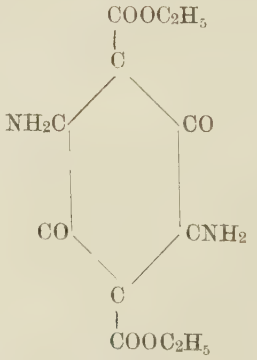
[1]) Bei der Einwirkung von Bromdampf auf Chinondicarbonsäureäther bemerkte schon Herrmann die Bildung des analogen Bromderivates.

Wenn man Dichlorchinondicarbonsäureäther mit verdünnter Natronlauge einige Zeit schüttelt, so löst er sich alsbald vollständig auf; setzt man hierauf etwas concentrirte Natronlauge zu, so fällt ein gut krystallisirtes Natriumsalz, in welchem ich das Salz der Säure vor mir zu haben glaubte. Dasselbe erwies sich indess als chlorfrei und konnte mit dem von *Löwy*[1]) beschriebenen Natriumsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers identificirt werden. In Uebereinstimmung hiermit fällten Säuren aus der wässerigen Lösung dieses Salzes gelbe Krystallnadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 151° schmolzen und sich demnach als Dioxychinondicarbonsäureäther erwiesen. Das Alkali hat also nicht verseift, sondern wie bei den halogenisirten Chinonen die Halogene durch Hydroxylgruppen ersetzt, ähnlich wie es Chloranil in Chloranilsäure umwandelt.

$$C_6\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2 + 2KOH = C_6\begin{matrix}O_2\\(OH)_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2 + 2KCl$$

Die Analogie mit den halognisirten Chinonen wiederholt sich bei der Reaction gegenüber Ammoniak, und Aminen. Wie aus Chloranil und Ammoniak, Chloranilamid gebildet wird, so entseht fast quantitativ aus Dichlorchinondicarbonsäureäther beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak

p. Diamidochinondicarbonsäureäther



[1]) Berl. Ber. XIX.

im Sinne der Gleichung

$$C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2 + 2NH_3 = C_6O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2 + 2HCl$$

Zur Darstellung dieses Amidoesters feuchtet man den chlorirten Ester mit Alkohol an, fügt vorsichtig alkoholisches Ammoniak zu, wobei unter ziemlich heftiger Reaction ein Farbenumschlag von grünlichgelb in orange stattfindet, lässt einige Stunden stehen, damit sich die Krystalle durch und durch umwandeln, filtrirt, wäscht mit Alkohol nach und krystallisirt aus siedendem Chloroform um. Alsbald scheiden sich goldglänzende, gelbe Blättchen aus, die bei 270° ohne zu schmelzen zersetzt werden. In Wasser ist der Aether nicht, in Alkohol und Aether schwer, in siedendem Chloroform und heissem Eisessig leicht löslich. Die Reaction des Esters ist neutral, in Uebereinstimmung hiermit bildet er auch mit Säuren keine Salze.

Die Analyse ergab:

I. 0·1226 gr. trockener Substanz gaben 0·2281 gr. Kohlensäure und 0·0587 gr. Wasser.

II. 0·0760 gr. Substanz gaben 7·5 ccm. Stickstoff bei 17° und 734 mm. Barometerstand; oder in Procenten

	Berechnet:	Gefunden:	
	für $C_{12}O_6N_2H_{14}$	I.	II.
C	51·1 pct.	50·7 pct.	—
H	5·0 „	5·3 „	—
N	10·1 „	—	10·7 pct.

Neben diesem eben behandelten Producte entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorchinondicarbonsäureäther fast immer noch ein anderer Körper von rötherer Nuance; derselbe bleibt bei der Behandlung des Einwirkungsproductes von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorchinondicarbonsäureäther mit heissem Chloroform zurück, ist chlorhaltig und wahrscheinlich anzusehen als

Chloramidochinondicarbonsäureäther.

$$C_6O_2\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2$$

Eine Chlorbestimmung ergab mit wenig und nicht gereinigtem Material:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{12}O_6ClN$	I.
Cl . . . . 11.1 pct.	10.1 pct.

Es entstehen jedoch nur so geringe Mengen, dass von seiner näheren Untersuchung Abstand genommen werden musste.

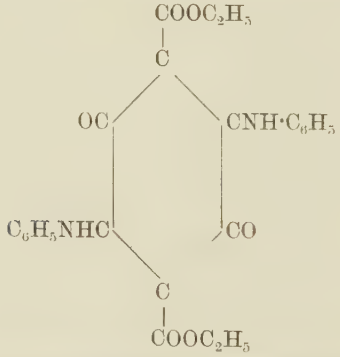
Ebenso wie Ammoniak wirken auch primäre, aromatische Amine auf den Dichlorchinondicarbonsäureäther ein und liefern schön gefärbte, gut krystallisirende Verbindungen.

Suspendirt man Dichlorchinondicarbonsäureäther in Alkohol und setzt Anilin zu, so löst sich der Ester zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, um bald darauf nach der Gleichung

$C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2+2C_6H_5NH_2=2HCl+C_6O_2(NHC_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$

sich umzuwandeln in

Dianilidochinondicarbonsäureäther



Die prachtvoll granatrothen, diamantglänzenden Krystalle desselben schmelzen bei 246° zu einer rothen Flüssigkeit. Eine Stickstoffbestimmung ergab

0·1305 gr. Substanz gaben 7·5 ccm. Stickstoff bei 10° und 726 mm. Barometerstand; in Procenten:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{24}H_{20}N_2O_6$	
N . . . . 6·5 pct.	6·5 pct.

Ebenso erhält man durch Einwirkung von o. Tolnidin auf auf eine alkoholische Lösung von Dichlorchinondicarbonsäureäther ein entsprechendes ziegelrothes und durch β Naphtylamin ein bronceglänzendes Product. Befeuchtet man trockenen Dichlorchinondicarbonsäureäther mit etwas Dimethylanilin, so entsteht sofort eine intensiv blaue Färbung, die jedoch nicht sehr beständig ist. Schüttelt man diese Lösung mit Salzsäure im Scheidetrichter und nimmt mit Aether auf, so erhält man eine violette Lösung, aus welcher sich nach dem Abdunsten des Aethers ein amorpher, blaugrauer Körper abscheidet, der durch wiederholte Behandlung mit Aether, in welchem er sich sehr leicht löst, sich nur schwierig reinigen lässt und daher nicht näher untersucht wurde.

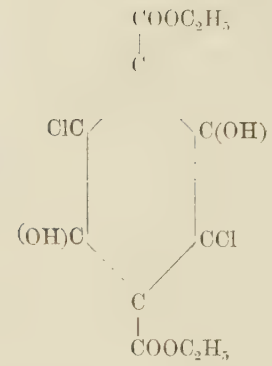
Reduction des Dichlorchinondicarbonsäureäthers.

Das bemerkenswertheste aller Derivate des Chinonhydrodicarbonsäureäthers ist jedenfalls das Reductionsproduct des Dichlorchinondicarbonsäureäthers und die demselben zugehörige Säure. Löst man den Ester in warmem Eisessig auf, fügt Zinkstaub anfangs in kleinen Portionen und zum Schluss im Ueberschuss zu, so erhält man, nach dem Aufkochen, aus dem Filtrate vom Zinkstaub sehr dünne, sternförmig gruppirte Nadeln, welche sofort nach dem Erkalten der Eisessiglösung herausfallen. Die letzten, dem Zinkstaub noch anhaftenden Partien dieses Productes, kann man durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Auch aus ätherischer Lösung erhält man die oben beschriebenen, dünnen, sternförmig gruppirten Nadeln. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 123°, ist durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome aus dem Dichlorchinondicarbonsäureäther hervorgegangen und hiernach am einfachsten zu bezeichnen als

Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther

oder

Dichlordioxyterephtalsäureäther



Die Analyse ergab:

I. 0·1443 gr. Substanz lieferten 0·2388 gr. Kohlensäure und 0·0542 gr. Wasser.

II. 0·1141 gr. Substanz gaben 0·0997 gr. Chlorsilber

	Berechnet:	Gefunden:	
	für $C_{12}H_{12}Cl_2O_6$	I.	II.
C	44·6 pct.	44·2 pct.	—
H	3·7 „	4·2 „	—
Cl . . .	22·0 „	— „	21·6 pct.

Diese Substanz $C_{12}H_{12}Cl_2O_6$ ist durch den Mangel der Körperfarbe und der Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet. Eigenschaften, die an sich ja durchaus für einen Dichlordioxyterephtalsäureäther als echtes Benzolderivat normal sind, sich aber in scharfen Gegensatz zu allen hier beschriebenen Verbindungen der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers und besonders zu seiner chlorfreien, gefärbten, fluorescirenden Muttersubstanz $C_{12}H_{14}O_6$ stellen.

Man begreift nicht, mag man den letzteren Körper, der Formel $C_{12}H_{14}O_6$ mit *Herrmann* als Chinonhydrodicarbonsäureäther oder mit *v. Baeyer* als Dioxyterephtalsäureäther betrachten, warum durch Eintritt zweier Chloratome für zwei Wasserstoffatome das farbige und fluorescirende Derivat farblos wird und die Fluorescenz verliert. Diese Widersprüche lösen sich aber sofort auf, wenn

man sich zu der später von *Herrmann* auf Grund der krystallographischen Untersuchung von *Lehmann* entwickelten Ansicht über die Natur des Esters $C_{12}H_{14}O_6$ bekennt.

O. Lehmann fand nämlich, dass der Aether $C_{12}H_{14}O_6$ ausser in seiner gefärbten, auch in einer bei höherer Temperatur erhaltenen, farblosen Modification existirt. Er stellt hiernach nach *Herrmann* in der ersteren den Chinonhydrodicarbonsäureäther mit der Atomgruppirung CO—CH, in der zweiten den *Baeyer*'schen Dioxyterephtalsäureäther mit der Atomlagerung C(OH)—C dar.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen nun auch bei seinem Dichlorderivat vor. Auch dieses existirt in zwei Modifikationen, welche durch dieselben Beziehungen verbunden sind. Schon beim Schmelzen der **farblosen** Krystalle beobachtet man den Uebergang derselben in eine **grüne** Flüssigkeit, was auf eine intermoleculare Umlagerung hindeutet. Diese Ansicht ist bestätigt worden durch den Herrn Professor *O. Lehmann* zu verdankenden Nachweis, dass für den Ester $C_{12}H_{10}O_6Cl_2$ wirklich zwei gesonderte Erscheinungsformen auch im festen Zustande existiren. Nach einer Mittheilung[1]) gehen die farblosen Nadeln des chlorirten Esters unter gewissen Umständen, besonders durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses, in gelbgrüne dichroitische Tafeln über, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, sich aber bei gelindem Erwärmen sehr leicht in die farblosen Nadeln zurückverwandeln. Hiernach repräsentiren die letzteren die stabile Modification und den als Hydroxy-Benzolderivat farblosen Hydrochinondicarbonsäureäther

$$C_6\begin{matrix}(OH)_2\\Cl_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2$$

erstere die labile Modification und den als hydrirtes Chinonderivat gefärbten, Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther

$$C_6\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2H_2$$

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. I, 22.

Diese an dem chlorhaltigen Ester nachgewiesenen beiden verschiedenen Erscheinungsformen wiederholen sich bei der zugehörigen

Säure $C_6H_2O_2Cl_2(COOH)_2$

Dieselbe existirt ebenfalls in zwei äusserlich scharf unterschiedenen Modificationen, welche im Sinne verschiedener chemischer Constitutionen zu deuten sind als

Dichlorhydrochinondicarbonsäure

$$C_6\begin{matrix}(OH)_2\\ \\ Cl_2\end{matrix}(COOH)_2$$

und als

Dichlorchinonhydrodicarbonsäure

$$C_6\begin{matrix}O_2\\ \\ Cl_2\end{matrix}(COOH)_2H_2$$

Der Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther[1]) lässt sich nicht leicht verseifen. Wenn man die weissen Krystalle desselben mit concentrirter Natronlauge übergiesst, so verwandeln sie sich in ein gelblichgrünes Natronsalz, welches sich bei Zusatz von Wasser leicht löst und durch Zusatz von Säuren eine weisse Füllung des unveränderten Aethers vom Schmelzpunkte 123° erzeugt, also nicht der Säure angehört. Sogar nach kurzem Kochen mit Kalilauge bleibt dieses Salz intact, da auch in diesem Falle Salzsäure den Aether regenerirt. Zur vollständigen Verseifung wird die wässerige alkalische Lösung des Aethers so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure den Aether nicht mehr regenerirt; am besten dampft man fast bis zur Trockene ein. Der so gewonnene Rückstand wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und filtrirt. Setzt man zu dem Filtrate Salzsäure, so schlägt die ursprünglich braune

[1]) Wenn der Ester mit Rücksicht auf seine, bei gewöhnlicher Temperatur beständige, farblose Modification bezeichnet wird.

Farbe sofort in lichtgelb um, und je nach der Concentration fallen nach kürzerer oder längerer Zeit grünlichgelbe bis gelbbraune, luftbeständige Nadeln nieder. Dieselben sind die wasserhaltige Säure

$$C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2+2H_2O$$

Ueber Schwefelsäure verliert dieselbe das Krystallwasser vollständig, indem sie immer heller und im Vacuum fast vollkommen farblos wird.

0·2052 gr. lufttrockener Substanz verloren im Exsiccator 0·0242 gr. Wasser; in Procenten

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2+2H_2O$		
H_2O	11·8 pct.	11·9 pct.

Die Analyse der wasserfreien, weissen Substanz ergab:

I. 0·1252 gr. Substanz gaben 0·1666 gr. Kohlensäure und 0·0274 gr. Wasser.

II. Die Chlorbestimmung nach *Carius* lieferte aus 0·1154 gr. trockener Substanz 0·1224 gr. Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:	
	für $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2$	I.	II.
C	35·9	36·2	—
H	1·4	2·3	—
Cl	26·5	—	26·3

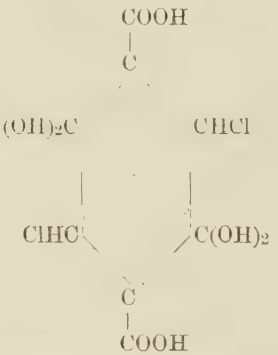
Die Säure ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen verkohlt sie ohne zu schmelzen und ohne die Farbe zu verändern. Zufolge des oben erwähnten Verhaltens der Nadeln existirt sie aber ebenfalls in zwei Modificationen; in grüngelb gefärbten, zwei Molecüle Wasser enthaltenden Nadeln und in einem farblosen, mykrokrystallinischen Pulver, welches wasserfrei ist. Auch hier sind die beiden Modificationen im Sinne verschiedener Constitutionsformeln zu deuten. Es ist daher die gefärbte Säure als

Dichlorchinonhydrodicarbonsäure $C_6\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}(COOH)_2H_2$ und

die farblose als

Dichlorhydrochinondicarbonsäure $C_6\begin{matrix}(OH)_2\\Cl_2\end{matrix}(COOH)_2$

zu bezeichnen. So leicht übrigens die gefärbte Modification in die farblose überzuführen ist, so wenig vermag die farblose Säure direct Wasser aufzunehmen, oder durch Erhitzen in die grüne Modification überzugehen. Nur dann, wenn man sie in Alkali löst und mit Säure wieder ausfällt, erscheint sie wieder in der grünen Modification. Da hiernach die gefärbte Säure überhaupt nicht ohne zwei Molecüle Wasser erhalten werden kann, so sind die letzteren wol als Constitutionswasser aufzufassen und besitzt daher diese Modification der Säure vielmehr die Formel

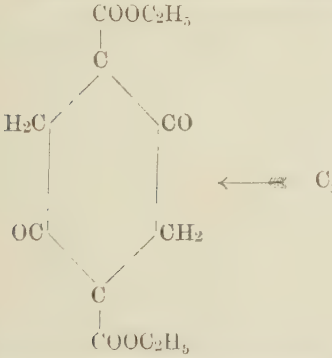


Das Resultat dieser Beobachtungen und die daraus entwickelte Ansicht lassen sich in folgendem zusammenfassen:

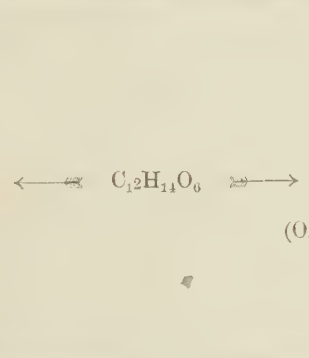
Die Körper $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$, $C_6O_2H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ und $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2$ existiren in zwei Modificationen — einer gefärbten und einer farblosen. Diese Modificationen sind in Zusammenhang zu bringen mit zwei verschiedenen Constitutionsformeln. Der einen liegt das Hydrochinon, also das Benzol, der andern das Chinon, respective ein Chinonhydrür zu Grunde; und zwar wird man, da alle Chinone durch das Merkmal der Körperfarbe ausgezeichnet sind, der gefärbten Modification die chinonartige Atomgruppirung, der farblosen die hydroxylhaltige benzol-

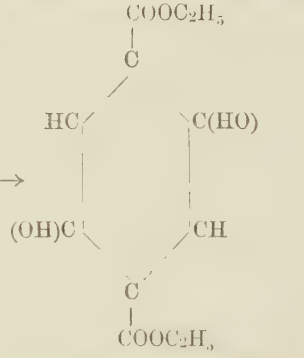
artige Anordnung zuzuweisen haben. Von diesen beiden Modificationen ist bei denselben äusseren Bedingungen nur eine einzige stabil. So ist bei gewöhnlicher Temperatur der Körper $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ gefärbt, also in Form des Chinonhydrodicarbonsäureäthers beständig. Umgekehrt verhält sich hierin sein Dichlorsubstituirtes Product. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos, existirt also alsdann umgekehrt als chlorirter Hydrochinondicarbonsäureäther und besteht nur in geschmolzenem Zustande als Dichlorchinondicarbonsäureäther. Dasselbe gilt für die Säure, welche sogar an sich nur farblos bekannt ist und nur indirect unter gleichzeitiger Bindung von 2 Molecülen Wasser gefärbt erhalten wird.

Diese Beziehungen werden durch folgende Tabelle verdeutlicht.

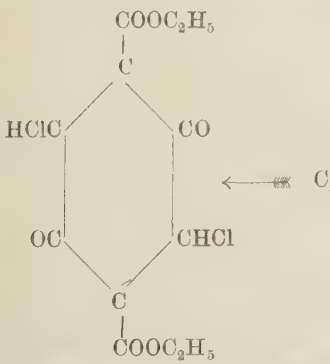


Chinonhydrodicarbonsäureäther,
gefärbt, stabil.

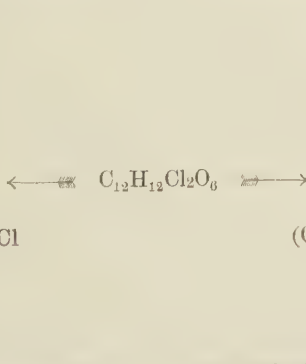


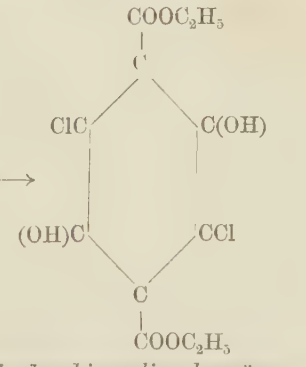


Hydrochinondicarbonsäureäther,
farblos, labil.

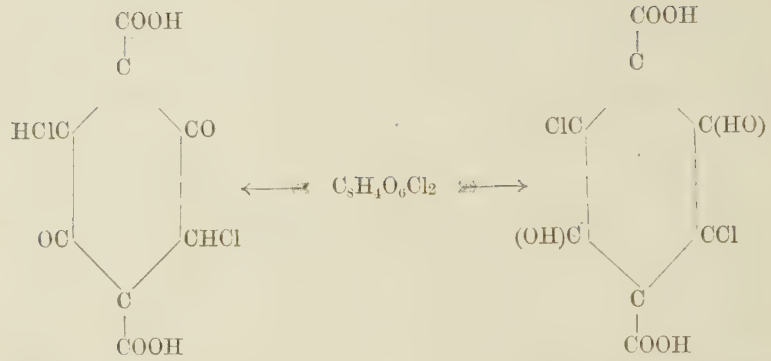


Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther,
gefärbt, labil.





Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther,
farblos, stabil.



Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther
gefärbt, labil.

Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther,
farblos, stabil.

Diese Tabelle illustrirt ferner folgendes:

Während bei dem Körper $C_{12}H_{14}O_6$ in dessen sechsgliederigem Kohlenstoffringe die Gruppirung CH_2—CO gegenüber der normalen Anordnung CH—C(OH) bevorzugt wird, überwiegt nach dem Eintritt eines Halogenatomes für Wasserstoff umgekehrt die Neigung die Gruppe $C\overset{H}{\underset{(Cl, Br)}{}}CO$ in die normale C(Cl, Br)—C(OH) zurückzuverwandeln, also die gewöhnlichen Verhältnisse der Bindung des Benzols wieder herzustellen.

Die Annahme, dass einem Körper unter gewissen Umständen zwei, verschiedenen Zuständen entsprechende, verschiedene Constitutionsformeln zuzutheilen sind, beruht bei den bisher behandelten Körpern nur auf der Thatsache, dass sie ausser in einer farblosen Form auch in einer gefärbten Modification existiren und in dieser letzteren, mit Rücksicht auf die Farblosigkeit aller Hydroxy-Benzolderivate nicht zu diesen, sondern in Anbetracht der Farbigkeit der Chinonderivate zu letzteren zu rechnen sind. Diese Ansicht musste eine bedeutende Stütze finden, wenn es gelang, die betreffende Substanz auch chemisch im Sinne zweier Constitutionsformeln, also einmal als Hydroxyl- und sodann als Chinonverbindung reagiren zu lassen. Dies ist nun bei den bisher beschriebenen Körpern nicht der Fall, im Gegentheil verhält sich der

Aether $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$ nach *v. Baeyer* in allen Fällen als Dihydroxyl- und nicht als Diketoderivat und war das eben der Grund, weshalb man in demselben, trotz seiner gelben Farbe, schlechthin den Hydrochinondicarbonsäureäther erblicken zu müssen glaubte.

Dagegen hat das Studium der

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin auf den sauerstoffreicheren Ester

$C_6O_4H_2(COOC_2H_5)_2$

zu Resultaten geführt, welche für obige Anschauung sehr wertvolle Schlüsse zu ziehen gestattet. Dieser Ester $C_6O_4H_2(COOC_2H_5)_2$, als Reductionsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäther von *Löwy* vermittelst schwefliger Säure erhlten, wurde von demselben anfänglich gleichfalls trotz seiner intensiv goldgelben Farbe als echtes Benzolderivat angesehen und daher als Tetraoxybenzolparadicarbonsäureäther oder Tetraoxyterephtalsäureäther $C_6(OH)_4(COOC_2H_5)_2$ bezeichnet. Nach dem obigen ist diese Anschauung dahin zu präcisiren, dass in dieser gefärbten Erscheinungsform, jedenfalls der isomere Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther $C_2O_6(OH)_2(COOC_2H_5)_2H_2$ vorliegt; der Tetraoxyterephtalsäureäther müsste jedenfalls ungefärbt sein. Nun ist allerdings eine solche Modification auch nach *Lehmann's* Untersuchungen noch nicht aufgefunden worden; dafür reagirt aber dieser Ester gegen zwei verschiedene Reagenzien im Sinne der beiden möglichen Formeln einmal als Tetraoxyderivat, das andere Mal als Diketoderivat. — Der gelbgefärbte Ester löst sich in der Kälte in Essigsäureanhydrid mit brauner Farbe. Kocht man diese Lösung, so wird dieselbe immer heller und heller und endlich beinahe farblos. Fällt man alsdann mit Wasser, so erhält man einen farblosen Körper, der, am besten aus heissem Eisessig umkrystallisirt, ein schneeweisses mikrokrystallinisches Pulver vorstellt, das im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 202° schmilzt. Die Analyse ergab den Eintritt von vier Acetylgruppen

0·1058 gr. Substanz lieferten 0·2034 gr. Kohlensäure und 0·0534 gr. Wasser; oder in Procenten

	Berechnet: für $C_{20}H_{22}O_{12}$	Gefunden:
C	52·8 pct.	52·4 pct.
H	4·8 „	5·3 „

Das Product kann also nur das

Tetraacetat des Tetraoxyterephtalsäureäthers

vorstellen und ist ebenso wie das Diacetat des Dioxyterephtalsäureäthers als normales Benzolderivat vollkommen farblos. In diesem Falle reagirt also der Ester $C_{10}H_{14}O_8$ als eine Verbindung mit vier Hydroxylgruppen, also als Tetraoxybenzolparadicarbonsäureäther.

Der gleich folgende Versuch zeigt aber deutlich, dass derselbe Aether $C_6H_4O_4(COOC_2H_5)_2$ nicht nur als Benzolderivat, sondern auch als Chinon reagiren kann. — Nachdem ich mich zuerst überzeugt hatte, dass wässeriges Ammoniak den Tetraoxyterephtalsäureäther nicht verändert, löste ich denselben in möglichst wenig Ammonik auf, filtrirte vom ungelösten Theil ab und setzte salzsaures Hydroxylamin zu. Es fiel sofort ein gelber Körper, welcher abgesogen, getrocknet, ohne weiteres analysirt, sich erwies als

Dioxim des Dioxylchinonhydrodicarbonsäureäthers.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

I. 0.1328 gr. Substanz gaben 0·2197 gr. Kohlensäure und 0·0654 gr. Wasser.

II. 0·1094 gr. Substanz gaben 8·4 ccm. Stickstoff bei 12° und 717 mm. Barometerstand.

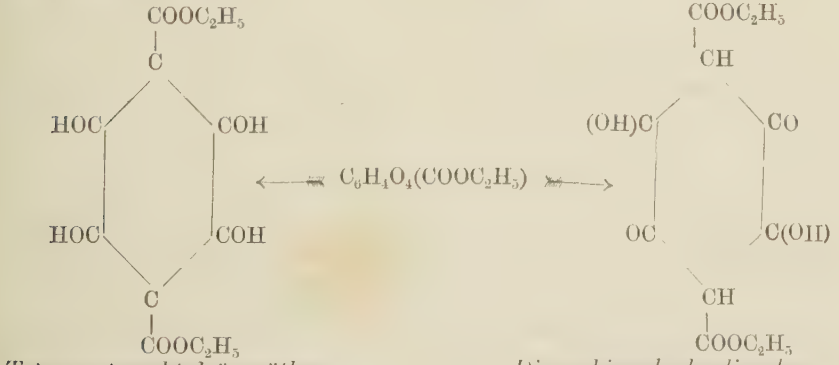
	Berechnet: für $C_{12}H_{16}N_2O_8$	Gefunden: I.	II.
C	45·6	45·1	—
H	5·1	5·3	—
N	8·8	—	8·5

Das Oxim löst sich leicht in heissem Wasser, in Eisessig, Alkalien und Ammoniak. Man darf deshalb zur Darstellung des-

selben nur eine concentrirte Lösung von Tetraoxyterephtalsäureäther in Ammoniak anwenden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt das Oxim bei 156—157° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die sich 2° höher zersetzt. Mit seiner wässerigen Lösung erzeugt Chlorbarium eine citronengelbe, Bleiacetat eine gelbbraune, Silbernitrat eine gelbe Fällung, welch' letztere sich bald dunkelgrün färbt, indem wahrscheinlich das Silbersalz reduzirt wird.

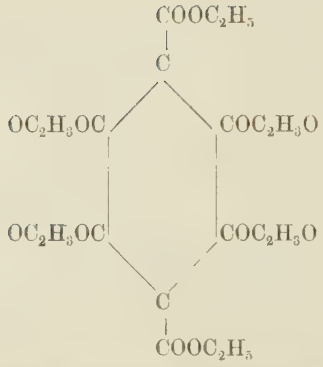
Wie man nun dem Ester wegen seines Verhaltens zu Essigsäureanhydrid die Formel eines normalen Benzolderivates zuzuschreiben hätte, müsste man ihn nach seinem Verhalten gegen Hydroxylamin als Chinonderivat ansprechen; im ersten Falle müsste man ihn als Tetraoxyterephtalsäureäther, im anderen als Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnen.

Dieser Widerspruch wird beseitigt, wenn man annimmt, dass die Muttersubstanz sowohl des Tetraacetylderivates als auch des Dioxims in zwei Modificationen existire und dass dem gefärbten Chinonoxim ein gefärbtes Chinonderivat, dem farblosen Acetylkörper ein farbloseses Benzolderivat zu Grunde liege. Und mit Rücksicht auf die oben besprochenen Erscheinungsformen ähnlicher Ester, kommt es nicht wesentlich in Betracht, dass der freie Ester hier nur als farbiger Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther bekannt ist, während der farblose Tetraoxyterephtalsäureäther noch zu entdecken bleibt.

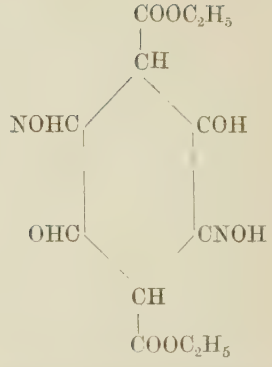


Tetraoxyterephtalsäureäther,
unbekannt, farblos?

Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther,
gefärbt.

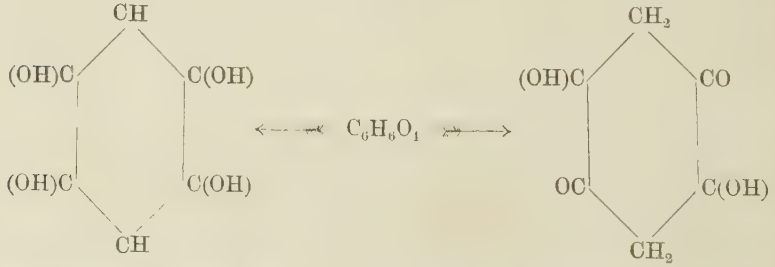


Tetraacetylderivat des Tetraoxyterephtalsäureäthers,
farblos.



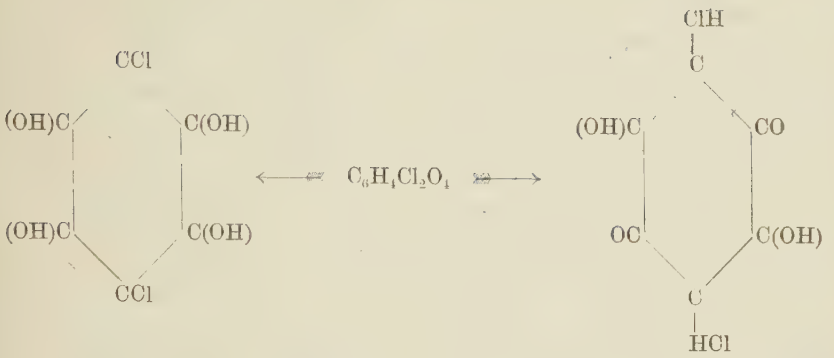
Dioxim des Dioxychinonhydrodicarbonsäureäthers,
gefärbt.

Nach diesen Entwicklungen muss natürlich das durch Herausnehmen der Carboxylgruppen resultirende, von *Löwy* Tetraoxybenzol benannte Product, in Folge seiner farbigen Natur ganz analog vielmehr das Dioxichinondihydrür darstellen. Auch hier ist die farblose Modification, das symetrische Tetraoxybenzol, noch nicht bekannt. Dass derselbe aber eine farblose Substanz sein müsste, geht daraus hervor, dass sein Dichlorderivat, als Hydrochloranilsäure längst bekannt, in der That farblos ist. Auch hier wird ferner die oben angeführte Thatsache bestätigt, dass aus einem farbigen, hydrürten Chinonderivate mit der Gruppe CH_2—CO durch Eintritt von Chlor zugleich die, die Farblosigkeit bedingende Atomverschiebung CCl—C(OH) zurückgebildet wird.



Symmetrisches Tetraoxybenzol,
unbekannt (farblos?)

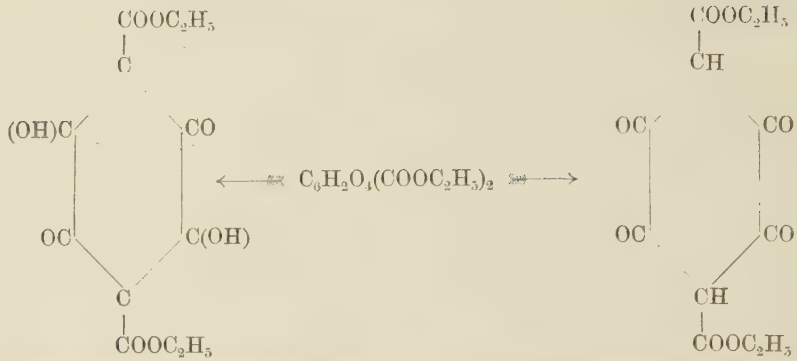
Dioxychinondihydrür,
gefärbt.



Dichlortetraoybenzol
(Hydrochloranilsäure) farblos.

Dichlordioxychinondihydrür,
unbekannt (gefärbt?)

Da durch die Bildung eines Dioxims aus dem Ester $C_6O_4H_4(COOC_2H_5)_2$ constatirt war, dass er auch wirklich als Chinonabkömmling zu reagiren vermag, so habe ich die Einwirkung von Hydroxylamin unter genau denselben Bedingungen auf den Ester $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ untersucht, in der Hoffnung, dass dieser sonst als Dioxyterephtalsäureäther sich verhaltende Körper hier auch als Chinonhydrodicarbonsäureäther unter Bildung eines Dioxims wirken könne. Dies ist indess nicht der Fall. Mit Hydroxylamin gibt er unter genau denselben Bedingungen, wie ich besonders constatirte, und in ganz reinem Zustande kein Oxim; womit aber keineswegs gesagt sein soll, dass überhaupt ein solches Oxim nicht dargestellt werden könne. Anders verhält sich Hydroxylamin gegen die, bisher als Dioxychinondicarbonsäureäther bezeichnete Substanz $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$, welche gleichfalls zu den Körpern mit zwei verschiedenen Erscheinungsformen gehört. Nach *O. Lehmann* krystallisirt der Ester nämlich aus Alkohol in monosymmetrischen Prismen mit intensiv grüngelber Farbe, aus siedendem Xylol in ganz blassgelben, asymmetrischen Blättchen, welch' letztere denen des Succinylobernsteinsäureäthers ganz ähnlich sind. Auch hier wird man diese morphologischen Isomeren wohl auch zugleich als chemische zu deuten haben:



Chinondioxydicarbonsäureäther. *Tetraketohexamethylendicarbonsäureäther.*

Indess verhält sich der Ester gegen Hydroxylamin als Dioxychinondicarbonsäureäther und nicht als Tetraketohexamethylendicarbonsäureäther, in welch' letzterer Formel er die Analogie mit dem Succinylobernsteinsäureäther zu erkennen gibt. Löst man nämlich in concentrirtem, wässerigen Ammoniak und setzt sodann eine ebensolche Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zu, so scheidet sich sofort ein gelbes Product aus; dasselbe ist indess nicht das Tetraoxim des Tetraketohexamethylendicarbonsäureäthers, sondern ein Dioxim und daher

Dioxychinondioximdicarbonsäureäther

$C_6(OH)_2(NOH)_2(COOC_2H_5)_2$.

Es bildet ein gelbes, in heissem Wasser, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Aether kaum lösliches, aber nie gut krystallisirendes Pulver, welches bei 160° unter Zersetzung schmilzt.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·1388 gr. des Oxims gaben bei 22° und 709 mm. Barometerstand 15·5 ccm. feuchtes Gas.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2O_8$	
N . . . . 8·9 pct.	9·3 pct.

Die beiden Oxime $C_{12}H_{16}N_2O_8$ und $C_{12}H_{14}N_2O_8$ sind einander

ziemlich ähnlich, unterscheiden sich aber hauptsächlich dadurch, dass das erstere bei 156° schmilzt und sich erst einige Grade höher zersetzt, während das zweite bei 160° unter Zersetzung schmilzt. Während die Fällungen mit Chlorbarium und Bleiacetat allerdings gleich sind, ist in ihren Silbersalzen ein Unterschied zu bemerken. Wie schon erwähnt, liefert das Oxim $C_{12}H_{16}N_2O_8$ ein gelbes Silbersalz, welches jedoch bald dunkelgrün wird, indem sich Silber ausscheidet; dagegen bleibt das gelbe Silbersalz des Oxims $C_{12}H_{14}N_2O_8$ auch bei längerem Stehen unverändert.

Zum Schluss hätte ich noch einen eigenthümlichen Körper zu erwähnen, den ich bei Gelegenheit der Darstellung von Chinonhydrodicarbonsäureäther aus Succinylobernsteinsäureäther durch Brom nach *Herrmann's* Angabe, bisweilen, aber immer nur als untergeordnetes Nebenproduct erhielt. Er findet sich in den Mutterlaugen vom Chinonhydrodicarbonsäureäther als gelbe Nädelchen, die bei oberflächlicher Betrachtung mit demselben zu verwechseln sind, aber bereits bei 113° schmelzen. In der Meinung, dass dieser Körper seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Succinylobernsteinsäureäthers verdankte, untersuchte ich letzteren zuerst auf seine Reinheit, konnte aber kein zweites Product in demselben auffinden und überzeugte mich bald, dass die Art und Weise der Bromirung von wesentlichem Einfluss auf das Entstehen dieses Körpers war. Bei zu langsamer Bromirung wird derselbe gewöhnlich gar nicht gebildet; bei zu rascher Bromirung erhält man anderseits ziemliche Mengen eines bromhaltigen Körpers, wahrscheinlich Bromchinondicarbonsäureäther; am besten verfährt man so, dass man das vorgelegte Gefäss mit Brom in warmes Wasser eintaucht und so die Bromdämpfe möglichst rasch durch die alkoholische Suspension des Succinylobernsteinsäureäthers durchsaugt.

Verschiedene Analysen ergaben:

I. 0·1128 gr. Substanz gaben 0·1990 gr. Kohlensäure und 0·0605 gr. Wasser.

II. 0·1048 gr. Substanz gaben 0·1063 gr. Kohlensäure und 0·0533 gr. Wasser

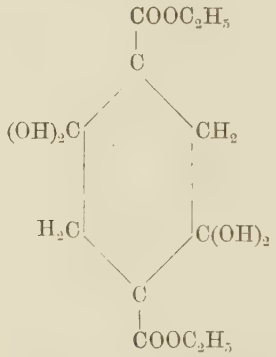
im Mittel ca. 48·5 Procent Kohlenstoff und 5·8 Procent Wasserstoff; hieraus lässt sich allerdings keine gut stimmende Formel berechnen; dennoch halte ich die Formel $C_{12}H_{18}O_8$ für festgestellt, welche 49·6 Procent Kohlenstoff und 6·2 Procent Wasserstoff erfordert.

Der Körper ist nämlich ein

Hydrat des Chinonhydrodicarbonsäureäthers

$$C_{12}H_{14}O_6+2H_2O$$

oder vielmehr



und wäre somit den Dihydraten der Chinonhydrodicarbonsäure und ihres Dichlorderivates ganz analog constituirt. Zur Annahme dieser Formel berechtigt besonders der Umstand, dass dieser bei 113° schmelzende Körper auch im Zustande vollkommener Reinheit beim Umkrystallisiren aus Alkohol immer zum Theil, beim Auflösen in kochendem Alkohol sogar vollständig in den erst bei 133° schmelzenden Chinonhydrodicarbonsäureäther übergeht, welchem er auch in chemischer Beziehung sehr ähnlich ist.

Er zeigt dieselbe blaue Fluorescenz und mit Eisenchlorid dieselbe blaugrüne Färbung. Mit concentrirter Natronlauge übergossen, liefert er ebenfalls ein intensiv rothes Natronsalz. Auch die Säure, welche aus dem Aether vom Schmelzpunkt 113° durch

kochendes Alkali und nachherige Fällung mit Salzsäure hergestellt wurde, erwies sich mit der Chinonhydrodicarbonsäure identisch. Beide Säuren geben, wenn man sie in Alkali löst und mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung neutralisirt, mit Chlorbarium eine weisse krystallinische, mit Bleiacetat und Sibernitrat eine ebenfalls weisse, später aber gelblich werdende Fällung, während Magnesiumsulfat, Kupfersulfat, Cobalt und Nickelsalze ohne Einwirkung sind. Eisenchlorid erzeugt in beiden Fällen eine blaue Färbung, die nur bei der Säure aus dem Aether vom Schmelzpunkte 113° einen Stich in's Grüne hat. Nur in einem Punkte unterscheiden sich die Aether, dann aber allerdings sehr wesentlich, nämlich in ihrem Verhalten zu Hydroxylamin. Während Chinonhydrodicarbonsäureäther auf die bereits früher beschriebene Weise mit Hydroxylamin gar nicht reagirt, fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Dihydrates mit Hydroxylaminchlorhydrat sofort ein gelbes, stickstofffreies Product, welches sich aus heissem Alkohol gut umkrystallisiren lässt und hernach dünne, atlasglänzende, gelbe Nadeln liefert, die bei 128° schmelzen. Der Körper ist von dem Hydrat durch den Mindergehalt zweier Sauerstoffatome, vom Chinonhydrodicarbonsäureäther durch den Mehrgehalt von vier Wassertoffatomen unterschieden, entspricht also der Formel $C_{12}H_{18}O_6$.

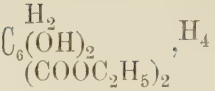
Die Analyse ergab:

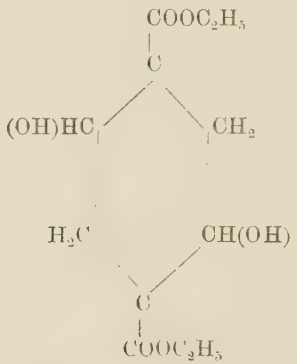
I. 0·1372 gr. Substanz gaben 0·2075 gr. Kohlensäure und 0·0864 gr. Wasser.

II. 0·1253 gr. Substanz gaben 0·1906 gr. Kohlensäure und 0·0834 gr. Wasser; oder in Procenten

	Berechnet:	Gefunden:	
	für $C_{12}H_{18}O_6$	I.	II.
C	55·8 pct.	55·0 pct.	55·3 pct.
H	7·0 „	7·0 „	7·4 „

Dieselbe ist also jedenfalls **Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureäther.**





bis jetzt das wasserstoffreichste Glied der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonäureäther ergibt nicht, wie *Löwy* vermuthete, Formyldichloressigäther, sondern **Tetrachlordiketoadipinsäureäther.**

2. Die Einwirkung von Chlor auf Chinonhydrodicarbonssäureäther und auf Succinylobernsteinsäureäther ergibt **Dichlorchinondicarbonsäureäther.** Derselbe liefert mit Alkalien **Dioxychinondicarbonsäureäther,** mit Ammoniak **Diamidochinondicarbonsäureäther,** mit primären Aminen analoge Producte und bei der Reduction einen zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Ester. Derselbe, sowie die betreffende Säure existiren in einer farblosen und in einer gefärbten Modification, welch' erstere als Dichlorhydrochinonderivate, letztere als Dichlorchinondihydroderivate aufzufassen sind.

3) Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ verwandelt sich derselbe als Dioxychinondicarbonsäureäther in ein **Dioxim**; desgleichen der Ester $C_6H_4O_4$ $(COOC_2H_5)_2$ als Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther in ein analoges Product; trotzdem reagirt letzterer zugleich als Tetraoxyterephtalsäureäther, indem er mit Essigsäureanhydrid ein **Tetraacetat** liefert.

4. Das unter gewissen Umständen bei der Darstellung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers entstehende Nebenproduct ist ein Hydrat dieses Esters und gibt im Unterschiede zu diesem mit Hydroxylamin **Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureäther.**